

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 65/26, B01J 27/26 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/44813 |
| | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: | 3. August 2000 (03.08.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00449 | | (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Januar 2000 (21.01.00) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: 199 03 274.2 28. Januar 1999 (28.01.99) DE | | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Str. 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). LARBIG, Harald [DE/DE]; Gartenstr. 24, D-67063 Ludwigshafen (DE). LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Muehlweg 44, D-67117 Limburgerhof (DE). JUNGE, Dieter [DE/DE]; Jean-Ganss-Str. 38, D-67227 Frankenthal (DE). HARRE, Kathrin [DE/DE]; Silberstr. 4, D-01109 Dresden (DE). | | | |
| (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. | |
| (54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYETHER POLYOLS | | | |
| (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN | | | |
| (57) Abstract | | | |
| The invention relates to a method for the preparation of polyether polyols by catalytic reaction of H-functional initiator substances with lower alkylene oxides. Said method is characterized in that multi-metal cyanide compounds are used as catalysts and butanediol-1,4, α -hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butanediyl), pentanediol-1,5, decanediol-1,10 or mixtures of at least two of the above compounds are used as H-functional initiator substances. | | | |
| (57) Zusammenfassung | | | |
| Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch katalytische Umsetzung von H-funktionellen Startsubstanzen mit niederen Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen und als H-funktionelle Startsubstanzen Butandiol-1,4, α -Hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl), Pentandiol-1,5, Decandiol-1,10 oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Verbindungen eingesetzt werden. | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshon | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TC | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch katalytische Umsetzung von H-funktionellen Startsubstanzen mit niederen Alkylenoxiden.

Polyetherpolyole werden in großen Mengen zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Starter. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

Bei der Synthese von Polyetherpolyolen mit langen Ketten und Hydroxylzahlen von ca. 26 bis ca. 60 mg KOH / g, wie sie besonders zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden Polyurethan-Materialien. Insbesondere haben diese ungesättigten Bestandteile, die die OH-Funktionalität 1 aufweisen, folgende Konsequenzen:

- Sie sind aufgrund ihres z.T. sehr niedrigen Molekulargewichtes flüchtig und erhöhen so den Gesamtgehalt an flüchtigen Bestandteilen im Polyetherpolyol und in den daraus hergestellten Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschäumen.
- Sie wirken bei der Herstellung des Polyurethans als Kettenabbrecher, weil sie die Vernetzung des Polyurethans bzw. den Aufbau des Molekulargewichtes des Polyurethans verzögern bzw. verringern.
- Sie verringern die effektive OH-Funktionalität der hergestellten Polyetherpolyole. So haben mit Glycerin gestartete und Kaliumhydroxid katalysierte, handelsübliche Weichschaum-Polyetherpolyole eine effektive OH-Funktionalität von nur etwa 2,1 bis 2,6, obwohl mit Glycerin ein trifunktioneller Starter eingesetzt wurde.

Es ist daher technisch sehr wünschenswert, die ungesättigten Bestandteile soweit als möglich zu vermeiden. Andererseits sind viele, z.T. komplexe Polyurethan-Rezepturen auf Polyetherpolyole

2

mit OH-Funktionalitäten von 2,1 bis 2,6 eingerichtet. Es ist daher erwünscht, Polyetherpolyole mit OH-Funktionalitäten von 2,1 bis 2,6 herzustellen, die jedoch nur ein Minimum an ungesättigten Bestandteilen aufweisen sollen.

5

Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, Polyetherpolyole mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bereitzustellen. Hierzu werden insbesondere die eingesetzten Alkoxylierungskatalysatoren gezielt verändert. So wird in
10 EP-A-268 922 vorgeschlagen, Cäsiumhydroxid einzusetzen. Damit kann zwar der Gehalt an ungesättigten Anteilen gesenkt werden, Cäsiumhydroxid ist jedoch teuer und problematisch zu entsorgen.

Weiterhin ist die Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren,
15 zumeist Zinkhexacyanometallaten, zur Herstellung von Polyetherpolyolen mit niedrigen Gehalten an ungesättigten Bestandteilen bekannt. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, die die Herstellung derartiger Verbindungen beschreibt. So wird in DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die Herstellung von Polyetherpolyolen unter
20 Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben. Durch Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren kann der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen im Polyetherpolyol auf ca. 0,003 bis 0,009 meq / g abgesenkt werden - bei konventioneller Katalyse mit Kaliumhydroxid findet man etwa 10-fache Mengen (ca. 0,03 bis 0,08
25 meq / g).

Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von
30 Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen
35 vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, US 3,829,505, US
40 3,941,849, EP 283,148, EP 385,619, EP 654,302, EP 659,798, EP 665,254, EP 743,093, EP 755,716, US 4,843,054, US 4,877,906, US 5,158,922, US 5,426,081, US 5,470,813, US 5,482,908, US 5,498,583, US 5,523,386, US 5,525,565, US 5,545,601, JP 7,308,583, JP 6,248,068, JP 4,351,632 und US-A-5,545,601
45 beschrieben.

In DD-A-148 957 wird die Herstellung von Zinkhexacyanoiridat und dessen Verwendung als Katalysator bei der Polyetherpolyol-Herstellung beschrieben. Dabei wird als ein Ausgangsstoff Hexacyanoiridiumsäure verwendet. Diese Säure wird als Feststoff isoliert 5 und in dieser Form eingesetzt.

In EP-A-862 947 wird die Herstellung von anderen Doppelmetallcyanidkomplexen beschrieben, insbesondere die Verwendung der Cyancobaltsäure bzw. deren wässrige Lösungen als Edukt. Die gemäß der 10 Lehre von EP-A-862 947 erzeugten Doppelmetallcyanide weisen eine hohe Reaktivität für die ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden auf.

Multimetallcyanidkatalysatoren weisen extrem hohe Polymerisationsraten auf und erlauben es, hohe Raum-Zeit-Ausbeuten bei der 15 Polymerisation zu erzielen. Allerdings gibt es bei der Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren erhebliche Einschränkungen in Bezug auf die verwendbaren H-funktionellen Starter. Man unterscheidet zwei Typen von Startern:

20 Einige Starter sind für die sogenannte Vorlagefahrweise geeignet. Diese Starter, im folgenden als Vorlage-Starter bezeichnet, werden im Reaktor vorgelegt, durch mehrfache Stickstoff-Begasung von Sauerstoff befreit und im Vakuum von ≤ 1 mbar 30 bis 120 min bei 25 50 bis 120 °C entwässert, wobei Entwässerungszeit und Entwässerungstemperatur vom Siedepunkt des Vorlage-Starters abhängen. Anschließend wird der Multimetallcyanidkatalysator zugegeben und die Stickstoff-Begasung sowie die Entwässerung werden, falls notwendig, wiederholt. Nach Zugabe des Alkylenoxids zeigen als Vorlage-Starter geeignete Verbindungen bei Reaktortemperaturen von 30 90 bis 140 °C ein Anspringen der Polymerisationsreaktion, erkennbar am Druckabfall im Reaktor, innerhalb von wenigen Minuten bis maximal 2 Stunden. Wenn die Reaktion innerhalb von 2 Stunden nicht anspringt, ist der Starter als Vorlage-Starter ungeeignet.

35 In der Praxis zeigt sich, daß als Vorlage-Starter insbesondere folgende Starter geeignet sind: Rizinusöl, auch als Kastoröl bezeichnet, und Fettalkohole, z.B. 1-Dodecanol. Mit Fettalkoholen gestartete Polyetherole sind jedoch für die Herstellung von 40 PU-Weichschaum ungeeignet. Rizinusöl ist zwar prinzipiell als Starter für Weichschaum-Polyetherole geeignet, jedoch nicht in ausreichender Menge und gleichbleibender Qualität verfügbar. Von besonderer Bedeutung als Vorlage-Starter sind Ethoxylate und Propoxylate mit Molmassen ≥ 400 Dalton. Diese Starter müssen in 45 der Regel durch Alkoxylierung von niedermolekularen Startern, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, insbesondere Glycerin und Trimethylolpropan, mit basischen

4

Katalysatoren, wie KOH, hergestellt werden. Bevor diese Starter dann zur Polymerisation mit den Multimetallcyanidkatalysatoren verwendet werden können, muß der basische Katalysator quantitativ entfernt werden, was wirtschaftlich nachteilig ist.

5

Bei Verwendung von Tripropylenglykol als Startsubstanz wurde beobachtet, daß es selbst und dessen Alkoxylate mit Molmassen kleiner als 400 Dalton als Vorlage-Starter geeignet sind. Jedoch zeigen Tripropylenglykol und seine Alkoxylate mit Molmassen kleiner als 400 Dalton ein weniger vorteilhaftes Ansprungsverhalten als z.B. ein lineares Polypropylenglykol mit der zahlenmittleren Molmasse von 400 Dalton.

Ein erheblicher Mangel der Verfahren des Standes der Technik besteht darin, daß ein in der Technik so bedeutsamer Starter wie Glycerin, mit dem die Mehrzahl aller handelsüblichen Polyole für Polyurethan-Weichschaum-Anwendungen gestartet sind, als Vorlage-Starter ungeeignet ist, da die Reaktion nicht anspringt. Glycerin kann zwar einem geeigneten Vorlage-Starter in einer Menge von 10 oder 20 Gew.-% zugesetzt werden, ohne das Anspringen der Reaktion zu gefährden, jedoch werden damit die oben angesprochenen wirtschaftlichen Nachteile nicht hinreichend beseitigt.

Glycerin eignet sich jedoch, wie US 5,777,177 offenbart, für die sogenannte Additions-Fahrweise. Bei der Additions-Fahrweise wird die Alkoxylierungs-Reaktion mit einem Vorlage-Starter gestartet und, sobald die Reaktion stabil läuft, wird ein weiterer Starter, z.B. Glycerin, in kleiner Menge parallel zu den Alkylenoxiden so zugegeben, daß die Reaktion nicht abbricht. Um eine hinreichend enge Molmassenverteilung des Polyetherols zu erzielen, wird die Zugabe des Glycerins deutlich vor der Zugabe des Alkylenoxids beendet.

Starter, die als Vorlage-Starter ungeeignet sind, jedoch bei der Additions-Fahrweise verwendet werden können, werden im folgenden als Additions-Starter bezeichnet. Beispiele hierfür sind Glycerin, Propylenglykol oder Ethylenglykol.

Die Additions-Fahrweise bedingt aber Änderungen an den bestehenden Produktionsanlagen, so daß es wünschenswert sein kann, nur Vorlage-Starter zu verwenden und dennoch alle Vorteile der Multimetallcyanidkatalyse zu nutzen.

5

Aufgabe der Erfindung war es, Starter bereitzustellen, die sich als Vorlage-Starter eignen und die die Herstellung von Polyetherolen unter Verwendung von Multimetalcyanidkatalysatoren mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute ermöglichen.

5

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch Verwendung von Butandiol-1,4, α -Hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl), Pentandiol-1,5, Decandiol-1,10 oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Verbindungen gelöst werden. Zu diesen homologe

- 10 Verbindungen, z.B. Propandiol-1,3 und Hexandiol-1,6, erwiesen sich als ungeeignet für die Verwendung als Vorlage-Starter, da die Alkoxylierungsreaktion bei sonst gleichen Bedingungen innerhalb von 2 Stunden nicht ansprang. Bei α -Hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl) handelt es sich um eine Stoffgruppe der
- 15 Oligomeren und Polymeren des Butandiols-1,4, die beispielsweise durch katalytische Addition von Tetrahydrofuran an Butandiol-1,4 hergestellt werden können.

- Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch katalytische Umsetzung von
- 20 H-funktionellen Startsubstanzen mit niederen Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Multimetalcyanidverbindungen und als H-funktionelle Startsubstanzen Butandiol-1,4, α -Hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl), Pentandiol-1,5, Decandiol-1,10 oder Mischungen aus mindestens zwei
- 25 dieser Verbindungen einsetzt.

- Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole, deren
- 30 Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen sowie die so hergestellten Polyurethane.

- Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Butandiol-1,4, α -Hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl) und Pentandiol-1,5 als
- 35 Startsubstanzen. Bei Verwendung dieser Verbindungen als Startsubstanzen für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Zeit bis zum Anspringen der Reaktion besonders kurz, so daß die Raum-Zeit-Ausbeute besonders hoch ist. Das Molekulargewicht des α -Hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl) liegt bevorzugt im
- 40 Bereich von 200 bis 2500 g/mol.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß verwendeten Starter gemeinsam mit anderen H-funktionellen Startsubstanzen eingesetzt.

45

Durch diese Möglichkeit der Mitverwendung von bekannten, insbesondere dreifunktionellen, Startern wie Glyzerin oder Trimethylolpropan ist es möglich, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Polyetheralkohole mit den für die Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen üblichen Funktionalität im Bereich von 2,1 bis 2,6 herzustellen. Die Menge der zusätzlich verwendeten Starter ist so zu bemessen, daß die Endprodukte die erwünschte Funktionalität aufweisen, sollte jedoch 10 %, bezogen auf den eingesetzten Starter, nicht überschreiten, da es ansonsten zu einem verzögerten Anspringen der Reaktion kommen kann. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als zusätzlich verwendete Starter Umsetzungsprodukte der genannten Starter mit Alkylenoxiden eingesetzt. Diese Umsetzungsprodukte haben vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 600.

Es ist auch möglich, die bekannten Additionsstarter, beispielsweise Glycerin, nach dem Anspringen der Anlagerung der Alkylenoxide an die erfindungsgemäß verwendeten Starter zu dem Reaktionssystem zu dosieren. Hierbei können die Additionsstarter in einer Menge bis zu 200 Mol.-%, bezogen auf den eingesetzten Vorlagestarter, zudosiert werden. Damit ist es möglich, Polyetherole mit einer Funktionalität von bis zu 2,66 herzustellen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyetherole verwendeten Multimetallcyanidverbindungen sind als sehr wirksame Katalysatoren zur Herstellung polyfunktioneller Polyether bekannt.

Einzelheiten zur Herstellung und Verwendungen dieser Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen für die Herstellung polyfunktioneller Polyether sind in folgenden Dokumenten offenbart:

US 3,278,457, US 3,278,458 und US 3,278, US 3,427,256, US 3,427,334, US 3,404,109, US 3,829,505, US 3,941,849, EP 654,302 und US 5,470,813, EP 743,093, WO 97/23,544, WO 97/26,080, WO 97/29,146, WO 97/40,086, US 5,714,428, US 5,593,584, US 5,527,880, US 5,482,908.

Die Herstellung der Multimetallcyanidverbindungen kann nach den in den genannten Schriften offenbarten Herstellungsverfahren erfolgen.

Diese Herstellungsverfahren gliedern sich üblicherweise in folgende Verfahrensschritte:

- a) Hinzufügen einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m(X)_n$, wobei M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,

X mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Nitrat bedeuten und m und n ganze Zahlen sind, die den Wertigkeiten von M^1 und X genügen,

zu einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallat-Verbindung der allgemeinen Formel $H_aM^2(CN)_b(A)_c$, wobei M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Co^{2+} , Ir^{3+} und Cr^{2+} bedeutet und M^2 gleich oder verschieden M^1 sein kann,

H Wasserstoff oder ein Metallion, üblicherweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder ein Ammoniumion bedeutet,

A mindestens ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich oder verschieden X sein kann, und a, b und c ganze Zahlen sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist,

wobei eine oder beide Lösungen gegebenenfalls mindestens einen wassermischbaren, Heteroatome enthaltenden Liganden enthalten können, der ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Sulfide oder funktionalisierte Polymere gemäß US 5,714,428 enthalten kann,

- b) Vereinigen der in Schritt a) gebildeten wäßrigen Suspension mit einem wassermischbaren, Heteroatome enthaltenden Liganden, ausgewählt aus der beschriebenen Gruppe, der gleich oder verschieden sein kann dem Liganden aus Schritt a),

c) Gegebenenfalls Abtrennen der Multimetallcyanidverbindung aus der Suspension.

Für die Herstellung der Multimetallcyanidverbindungen ist es vorteilhaft, als Cyanometallat-Verbindung die Säure zu verwenden, da es hierbei nicht zu einem Zwangsanfall eines Salzes als Nebenprodukt kommt.

5

Diese einsetzbaren Cyanometallat-Wasserstoffsäuren sind in wäßriger Lösung stabil und gut handhabbar. Ihre Herstellung kann beispielsweise, wie in W. Klemm, W. Brandt, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 179 (1961) beschrieben, ausgehend vom Alkalicya-

- 10 nometallat über das Silbercyanometallat zur Cyanometallat-Wasserstoffsäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Alkali- oder Erdalkalicyanometallat mittels eines sauren Ionenaustauschers in eine Cyanometallat-Wasserstoffsäure umzuwandeln, wie beispielsweise in F. Hein, H. Lilie, Z. Anorg. Allg. Chem. 15 270, 45 (1952), oder A. Ludi, H.U. Güdel, V. Dvorak, Helv. Chim. Acta 50, 2035 (1967) beschrieben. Weitere Möglichkeiten zur Synthese der Cyanometallat-Wasserstoffsäuren finden sich beispielsweise in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", G. Bauer (Herausgeber), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981.

20

Der Anteil der Säure in der Lösung sollte größer 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Cyanometallat-Komplexen, vorzugsweise größer 90 Gew.-%, insbesondere größer 95 Gew.-%, sein.

- 25 Als Heteroatome enthaltende Liganden werden die oben beschriebenen organischen Substanzen verwendet.

Der Gehalt der Liganden in der Suspension sollte 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%

- 30 betragen.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Multimetallcyanide können kristallin oder amorph sein. Unter kristallinen Multimetallcyaniden werden dabei Multimetallcyanide

- 35 verstanden, deren stärkster Reflex im Röntgendiffraktogramm mindestens eine dreimal höhere Intensität hat als der Untergrund der Messung. Kristalline Multimetallcyanide können ferner kubisch sein oder Röntgendiffraktogramme zeigen, wie sie in EP-A 755 715 beschrieben sind. Unter amorphen Multimetallcyaniden sollen solche Multimetallcyanide verstanden werden, deren stärkster Reflex 40 im Röntgendiffraktogramm eine Intensität kleiner dreimal der Intensität des Untergrundes aufweist oder die Röntgendiffraktogramme zeigen, wie sie in EP-A 654 302 und EP-A 743 093 beschrieben sind.

45

Die Multimetallcyanidverbindungen können zur Synthese der erfindungsgemäßen Polyetherpolyole entweder als Pulver verwendet werden oder zu Formkörpern verarbeitet werden, indem man sie auf makroskopische anorganische oder organische Trägermaterialien
5 auf- oder einbringt oder sie zu makroskopischen Formkörpern formt.

Verwendet man pulverförmige Multimetallcyanidverbindungen als Katalysatoren zur Synthese der Butandiol-1,4 gestarteten bzw. der
10 α -Hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl) gestarteten Polyetherpolyole, so kann man entweder während oder nach der Synthese organische oder anorganische Hilfsstoffe zusetzen, die die Abtrennbarkeit der Multimetallcyanidverbindungen weiter verbessern, ohne deren katalytische Aktivität zu beeinträchtigen. Ferner
15 kann man Katalysatoren verwenden, die solche Hilfsstoffe bereits enthalten.

Die oben beschriebenen Multimetallcyanidverbindungen eignen sich aufgrund ihrer hohen Aktivität hervorragend zur Durchführung des
20 erfindungsgemäßen Verfahrens. Der Katalysator wird vorzugsweise in einer Konzentration von kleiner 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1000 ppm, insbesondere bevorzugt ≤ 500 ppm, bezogen auf die Gesamtmasse des Polyetherpolyols, eingesetzt.

25 Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann sowohl kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Synthese kann in Suspensions-, Festbett-, Fließbett- oder Schwebebettfahrweise erfolgen. Die Temperaturen bei der Synthese liegen zwischen 50°C
30 und 200°C, wobei Temperaturen zwischen 90°C und 150°C bevorzugt werden.

Das verwendete Alkylenoxid kann aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Vinyloxiran oder
35 Mischungen ausgewählt werden, wobei Ethylenoxid und Propylenoxid bevorzugt verwendet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole haben vorzugsweise Molekulargewichte im Bereich von 2000
40 bis 10 000 g/mol. Ihre Verwendung erfolgt insbesondere zur Umsetzung mit Isocyanaten zu Polyurethan-Weichschaumstoffen.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorlage-Starter kann die Herstellung von Polyetherolen mit Multimetallcyanidverbindungen mit einem sehr guten Ansprungsverhalten und einem sicheren,
45 zuverlässigen Reaktionsverlauf bei der Alkoxylierung durchgeführt werden. Durch Kombination der erfindungsgemäß verwendeten Vorla-

10

ge-Starter mit an sich bekannten höherfunktionellen, vorzugsweise trifunktionellen, Vorlage-Startern bzw. Additions-Startern werden Polyetherpolyole mit Funktionalitäten größer 2 leicht zugänglich. Von besonders großer industrieller Bedeutung sind hierbei Weich-
5 schaum-Polyetherpolyole mit OH-Funktionalitäten von 2,1 bis 2,6, wie sie technisch bevorzugt verwendet werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Anwendungsmöglichkeiten der Katalyse mit Multimetallcyanidverbindungen erheblich erweitert.

10 Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

Die Hydroxylzahlen wurden nach DIN 53240 bestimmt, die Viskosität der Polyole bei 25 °C nach DIN 51550. Die ungesättigten Bestand-
15 teile wurden nach der Quecksilber-Acetat-Methode nach ASTM D 4671-87 gemessen. Die Bestimmung von Zink und Cobalt erfolgte mit Atom-Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES), die Nachweisgrenze liegt bei ca. 1 ppm. Die Gel-permeationschromatographie (GPC) erfolgte mit 3 GPC-Säulen (Typ
20 "PSS-Gel" mit 5 µm-Füllungen, zwei 100 Å Säulen und eine 500 Å Säule) mit Tetrahydrofuran als Laufmittel (1 ml / min) unter Verwendung eines Brechungsindexdetektors. Zur Kalibrierung der GPC dienten handelsübliche lineare Polypropylenoxid-Standards. Die Datenauswertung erfolgte mit einer Software der Fa. Polymer
25 Standard Services (PSS), Mainz BRD. Mit M_n ist die zahlenmittlere Molmasse, mit M_w die gewichtsmittlere Molmasse und mit D die Polydispersität ($=M_w / M_n$) bezeichnet.

Herstellung der Multimetallcyanidverbindungen

30

Beispiel 1

1000ml stark saurer Ionenaustauscher (K2431, Fa. Bayer) wurden zweimal mit 450g Salzsäure (37% HCl-Gehalt) regeneriert und
35 danach mit Wasser solange gewaschen bis der Ablauf neutral war. Danach gab man eine Lösung von 80,8 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 250 ml Wasser auf die Austauschersäule. Die Säule wurde danach solange eluiert bis der Auslauf wieder neutral war. Das Co:K-Verhältnis im gewonnenen Eluat war größer 10:1. Die 1269 g Eluat wurden auf 40°C temper-
40 riert und anschließend unter Rühren mit einer Lösung von 80,0 g Zn(II)-Acetat in 240 g Wasser versetzt. Anschließend wurden zur Suspension 276,4g tert.-Butanol gegeben. Die Suspension wurde bei 40°C weitere 30 Minuten gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 300 ml tert.-Butanol gewaschen. Der
45 so behandelte Festkörper wurde bei Raumtemperatur getrocknet.

11

Herstellung der Polyetherpolyole

Beispiel 2

- 5 Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 l
Rührreaktor ausgeführt. Bei 50°C Manteltemperatur wurden 113,0 g
Butandiol-1,4 in den Reaktor gegeben. Dann wurde durch dreimali-
ges Füllen des Reaktors mit Stickstoff (0-7 bar absolut) der
Kesselinhalt inertisiert. Bei 80°C wurde 2 Stunden ein Vakuum von
10 < 1 mbar abs. angelegt. Das Vakuum wurde mit Stickstoff aufgehoben.
5,025 g Katalysator aus Beispiel 1 (entsprechend 2000 ppm
bezogen auf Endprodukt) wurden in den Rührreaktor eingefüllt, der
Reaktor wurde durch dreimaliges Füllen mit Stickstoff bei einem
Druck von 0-7 bar abs. inertisiert. Bei 80°C wurde 30 Minuten ein
15 Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Nach dem Evakuieren des Reak-
tors wurden bei 125°C 100 g Propylenoxid zudosiert. Es wurde ein
Druck von 1,7 bar abs. erreicht, der 25 min nach Beginn der Pro-
pylenoxid-Dosierung abfiel und das Anspringen der Reaktion
anzeigte. Es wurden im Anschluß weitere 2300 g Propylenoxid bei
20 gleicher Temperatur in 2,5 Stunden zudosiert. Das Druckmaximum
lag bei 3,4 bar abs. Es wurde 15 min bei 125 °C nachgerührt.

Nach Reaktionsende wurde bei 125°C für 30 min ein Wasserstrahlpum-
pen-Vakuum angelegt. Zur Abtrennung des Katalysators wurde über
25 eine doppelte Schicht eines Seitz-Tiefenfilters filtriert.

Das entstandene Polyetherol wies folgende Kennwerte auf:
Hydroxylzahl: 52 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 397 mPa*s,
ungesättigte Bestandteile: 0,0051 meq / g, Zinkgehalt: 11 ppm,
30 Cobaltgehalt: 5 ppm.

Molekulargewicht nach Gelpermeationschromatographie (GPC): M_n
:1958 g/mol, M_w : 2006 g/mol, D: 1,025.

35 Beispiel 3

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 l
Rührreaktor ausgeführt. Bei Raumtemperatur wurden 226,5 g Butan-
diol-1,4 in den Reaktor, dessen Manteltemperatur 50°C betrug,
40 gegeben. Dann wurde durch dreimaliges Füllen des Reaktors mit
Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar abs. der Kesselinhalt
inertisiert. Bei 85°C wurde 2 Stunden ein Vakuum von < 1 mbar abs.
angelegt. Das Vakuum wurde mit Stickstoff aufgehoben. 2,518 g Ka-
talyator gemäß Beispiel 1 (entsprechend 500 ppm bezogen auf End-
45 produkt) wurden in den Rührreaktor eingefüllt und der Reaktor
durch dreimaliges Füllen mit Stickstoff bei 0-7 bar abs.
inertisiert. Bei 85°C wurde 30 Minuten ein Vakuum von < 1 mbar

12

abs. angelegt. Nach dem Evakuieren des Reaktors wurden bei 125°C 240 g Propylenoxid zudosiert, wobei der Druck auf 5,548 bar abs. stieg. Der Druck fiel innerhalb von 8 min. nach Beginn der Propylenoxid-Dosierung ab und zeigte das Anspringen der Reaktion an.

- 5 Es wurden im Anschluß weitere 4569,2 g Propylenoxid bei einer Temperatur von 125 °C in einer Zeit von 3 Stunden 52 Minuten zugefahren, danach wurde 35 Minuten bei 125°C nachgerührt.

- 10 Nach Reaktionsende (bei 125°C) wurde 15 min ein Wasserstrahl-pumpenvakuum angelegt. Zur Abtrennung des Katalysators wurde über eine doppelte Schicht eines Seitz-Tiefenfilters filtriert.

Das entstandene Polyetherol wies folgende Kennwerte auf:

- 15 Hydroxylzahl: 54,0 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 380 mPa*s, ungesättigte Bestandteile: 0,0053 meq / g.

Molekulargewicht nach Gelpermeationschromatographie (GPC):

M_n : 1926 g/mol, M_w : 1983 g/mol, D: 1,030.

20 Beispiel 4

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 l Rührreaktor ausgeführt. Bei Raumtemperatur wurden 806,1 g α -Hydroxy- ω -hydroxy-poly(oxy-1,4-butandiyl) in den Reaktor, der
25 eine Manteltemperatur von 50°C aufwies, gegeben. Dann wurde durch dreimaliges Füllen des Reaktors mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar abs. der Kesselinhalt inertisiert. Bei 105°C wurde 1 Stunde ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Das Vakuum wurde mit Stickstoff aufgehoben. 1,253 g Katalysator gemäß Beispiel 1
30 (entsprechend 500 ppm bezogen auf Endprodukt) wurden in den Rührreaktor eingefüllt, der Reaktor wurde durch dreimaliges Füllen mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar abs. inertisiert. Bei 105°C wurde 50 Minuten ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Nach dem Evakuieren des Reaktors wurden bei 125°C in 3 Stunden insge-
35 samt 1703,5 g Propylenoxid zudosiert, wobei ein Druckmaximum von 0,41 bar abs. auftrat. 25 Minuten nach Beginn der Propylenoxid-Dosierung fiel der Druck wieder ab und zeigte das Anspringen der Reaktion an. Nach Ende der Dosierung wurde 35 Minuten bei 125°C nachgerührt.

40

Nach Reaktionsende wurde 30 min bei 125°C ein Ölpumpenvakuum angelegt. Zur Abtrennung des Katalysators wurde über eine doppelte Schicht eines Seitz-Tiefenfilters filtriert.

45

13

Das entstandene Polyetherol wies folgende Kennwerte auf:
Hydroxylzahl: 55,3 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 512 mPa*s,
ungesättigte Bestandteile: 0,0029 meq / g.

5 Zinkgehalt: 2 ppm, Cobaltgehalt: 1 ppm.

Molekulargewicht nach Gelpermeationschromatographie (GPC):
M_n: 1989 g/mol, M_w: 2066 g/mol, D: 1,038.

10 Beispiel 5

- Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 l
Rührreaktor ausgeführt. Bei Raumtemperatur wurden 306,4 g
α-Hydroxy-ω-hydroxy-poly(oxy-1,4-butandiyl) in den Reaktor, des-
15 sen Manteltemperatur 50°C betrug, gegeben. Dann wurde durch drei-
maliges Füllen des Reaktors mit Stickstoff bei einem Druck von
0-7 bar abs. der Kesselinhalt inertisiert. Bei 105°C wurde
1 Stunde ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Das Vakuum wurde
mit Stickstoff aufgehoben. 1,253 g Katalysator gemäß Beispiel 1
20 (entsprechend 500 ppm bezogen auf Endprodukt) wurden in den Rühr-
reaktor eingefüllt, der Reaktor wurde durch dreimaliges Füllen
mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar abs. inertisiert. Bei
105 °C wurde 30 Minuten ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt.
Nach dem Evakuieren des Reaktors wurden bei 125°C in 3 Stunden
25 insgesamt 2205,0 g Propylenoxid zudosiert, wobei der Maximaldruck
0,86 bar abs. betrug und die Reaktion 35 Minuten nach Beginn der
Propylenoxid-Dosierung voll angesprungen war. Nach Ende der
Dosierung wurde 30 Minuten bei 125°C nachgerührt.
- 30 Nach Reaktionsende wurde 30 Minuten bei 125°C ein Wasserstrahl-
pumpenvakuum angelegt. Zur Abtrennung des Katalysators wurde über
eine doppelte Schicht eines Seitz-Tiefenfilters filtriert.

Das entstandene Polyetherol wies folgende Kennwerte auf:

- 35 Hydroxylzahl: 53,7 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 401 mPa*s,
ungesättigte Bestandteile: 0,0067 meq / g.

Zinkgehalt: 2 ppm, Cobaltgehalt: 1 ppm.

- 40 Molekulargewicht nach Gelpermeationschromatographie (GPC):
M_n: 1969 g/mol, M_w: 2037 g/mol, D: 1,035.

Beispiel 6 (Vergleich)

- 45 Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 l
Rührreaktor ausgeführt. Bei 50°C Manteltemperatur wurden 95,2 g
Propandiol-1,3 in den Reaktor gegeben. Dann wurde durch dreimali-

14

ges Füllen des Reaktors mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar absolut der Kesselinhalt inertisiert. Bei 70°C wurde 2 Stunden ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Das Vakuum wurde mit Stickstoff aufgehoben. 5,025 g Katalysator gemäß Beispiel 1 (entsprechend 2000 ppm bezogen auf Endprodukt) wurden in den 5 Rührreaktor eingefüllt, der Reaktor wurde durch dreimaliges Füllen mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar abs. inertisiert. Bei 70°C wurde 30 Minuten ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Nach dem Evakuieren des Reaktors wurden bei 125°C 280 g Propylenoxid 10 zudosiert. Es wurde ein Druck von 4,8 bar abs. erreicht, der innerhalb von 3 Stunden unverändert blieb. Der Versuch wurde abgebrochen.

Beispiel 7

15

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 l Rührreaktor ausgeführt. Bei 50°C Manteltemperatur wurden 260,1 g Pentandiol-1,5 in den Reaktor gegeben. Dann wurde durch dreimaliges Füllen des Reaktors mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 20 bar absolut der Kesselinhalt inertisiert. Bei 87,5°C wurde zwei Stunden ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Das Vakuum wurde mit Stickstoff aufgehoben. 9,989 g Katalysator gemäß Beispiel 1 (entsprechend 2000 ppm bezogen auf Endprodukt) wurden in den Rührreaktor eingefüllt. Der Reaktor wurde durch dreimaliges Fül- 25 len mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar absolut der inertisiert. Bei 87,5°C wurde 45 Minuten ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Nach dem Evakuieren des Reaktors wurden bei 125°C 251 g Propylenoxid in 13 Minuten zudosiert. Es wurde ein Druck von 5,77 bar abs. erreicht, der innerhalb von 15 Minuten auf 3,65 30 bar abs. abnahm. Die Dosierung des Propylenoxids wurde mit 600 g pro Minute fortgesetzt, wobei sich nach weiteren 38 Minuten ein Druckmaximum von 6,68 bar abs. einstellte. Von diesem Zeitpunkt an wurde die Reaktion deutlich schneller. Die Dosiergeschwindigkeit des Propylenoxids wurde schrittweise auf 2800 g pro Stunde 35 erhöht. Das Druckminimum betrug 0,95 bar abs., der Druck am Ende der Dosierung des Propylenoxids 1,49 bar abs.. Insgesamt wurden 4743,5 g Propylenoxid zudosiert. Nach Abschluß der Dosierung des Propylenoxids wurde 10 Minuten bei 125°C nachgerührt. Es stellte sich ein konstanter Enddruck von 0,14 bar abs. ein. Nach Abschluß 40 der Reaktion wurde bei 105°C für 10 Minuten ein Wasserstrahl-pumpenvakuum angelegt. Zur Abtrennung des Katalysators wurde über eine doppelte Schicht eines Seitz-Tiefenfilters filtriert.

Beispiel 8 (Vergleich)

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 l
Rührreaktor ausgeführt. Bei 50°C Manteltemperatur des Reaktors
5 wurden 147,7 g Hexandiol-1,6 in den Reaktor gegeben. Dann wurde
durch dreimaliges Füllen des Reaktors mit Stickstoff bei einem
Druck von 0-7 bar absolut der Kesselinhalt inertisiert. Bei 80°C
wurde 2 Stunden ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Das Vakuum
wurde mit Stickstoff aufgehoben. 5,021 g Katalysator gemäß Bei-
10 spiel 1 (entsprechend 2000 ppm bezogen auf Endprodukt) wurden in
den Rührreaktor eingefüllt, der Reaktor wurde durch dreimaliges
Füllen mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar abs.
inertisiert. Bei 80°C wurde 30 Minuten ein Vakuum von < 1 mbar
abs. angelegt. Nach dem Evakuieren des Reaktors wurden bei 125°C
15 300 g Propylenoxid zudosiert. Es wurde ein Druck von 5,2 bar abs.
erreicht, der innerhalb von 3 Stunden auf 4,9 bar abs. abfiel.
Der Versuch wurde abgebrochen.

Beispiel 9

20

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 l
Rührreaktor ausgeführt. Bei Raumtemperatur wurde eine Mischung
aus 34,72 g Butandiol-1,4 und 163,18 g eines Glycerin-Propoxyla-
tes mit einer Molekularmasse von 423,4 g / mol in den Reaktor,
25 der eine Manteltemperatur von 30°C aufwies, gegeben. Dann wurde
durch dreimaliges Füllen des Reaktors mit Stickstoff bei einem
Druck von 0-7 bar abs. der Kesselinhalt inertisiert. Bei einer
Manteltemperatur des Reaktors von 100°C wurde 1,5 Stunden ein
Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Das Vakuum wurde mit Stick-
30 stoff aufgehoben. 1,55 g Katalysator gemäß Beispiel 1 (ent-
sprechend 600 ppm bezogen auf Endprodukt) wurden in den Rühr-
reaktor eingefüllt, der Reaktor wurde durch dreimaliges Füllen
mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar abs. inertisiert. Bei
einer Manteltemperatur des Reaktors von 100°C wurde 40 Minuten ein
35 Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Nach dem Evakuieren des Reak-
tors und Aufpressen von 0,5 bar Stickstoff wurden bei 130°C
Manteltemperatur des Reaktors 150 g Propylenoxid zudosiert. Es
wurde ein Druck von 5,75 bar abs. erreicht, die Reaktion sprang
innerhalb von weniger als 5 Minuten an. Es wurden im Anschluß
40 weitere 2239,2 g Propylenoxid bei 125°C Innentemperatur des Reak-
tors in 2 Stunden 47 Minuten zugefahren. Der Enddruck lag bei 1,1
bar abs. Danach wurde 1 Stunde bei 125°C nachgerührt.

45

16

Nach Reaktionsende wurde bei 125°C für 40 Minuten ein Wasserstrahlpumpenvakuum angelegt. Zur Abtrennung des Katalysators wurde über eine doppelte Schicht eines Seitz-Tiefenfilters filtriert.

5

Das entstandene Polyetherol wies folgende Kennwerte auf:
Hydroxylzahl: 42,5 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 688 mPa*s,
ungesättigte Bestandteile 0,0052: meq / g.

- 10 Molekulargewicht nach Gelpermeationschromatographie (GPC):
 M_n : 2787 g/mol, M_w : 2977 g/mol, D: 1,068.

Beispiel 10

- 15 Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 l
Rührreaktor ausgeführt. Bei Raumtemperatur wurden 253,3 g Butan-
diol-1,4 im Reaktor, dessen Manteltemperatur 50°C betrug, vorge-
legt. Dann wurde durch dreimaliges Füllen des Reaktors mit Stick-
stoff bei einem Druck von 0-7 bar abs. der Kesselinhalt
20 inertisiert. Bei 90°C Manteltemperatur wurde für 1,5 Stunden ein
Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Das Vakuum wurde mit Stick-
stoff aufgehoben. 4,215 g Katalysator gemäß Beispiel 1 (ent-
sprechend 624 ppm bezogen auf Endprodukt) wurden in den Rühr-
reaktor eingefüllt; der Reaktor wurde durch zweimaliges Füllen
25 mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar abs. inertisiert. Nach
dem Evakuieren des Reaktors wurden bei einer Manteltemperatur von
125°C 201 g Propylenoxid zudosiert. Die Reaktion sprang 20 Minuten
nach Beginn der Propylenoxid-Dosierung an. Die Gesamtmenge an
zudosiertem Propylenoxid über die gesamte Reaktionszeit betrug
30 6417,5 g. Nach Zugabe von 1040 g Propylenoxid wurde mit dem
Zutropfen von 86,2 g Glycerin mit einer Geschwindigkeit von 10
bis 27 Tropfen / Minute begonnen. Das Glycerin wurde innerhalb
von 2 Stunden 12 Minuten bei Drücken von 0,68 bis 0,98 bar abs.
zugetropft. Bei Beendigung der Glycerin-Dosierung waren 3875 g
35 Propylenoxid zudosiert. Das restliche Propylenoxid wurde in wei-
teren 2 Stunden 25 Minuten zudosiert. Der Enddruck lag bei 1,58
bar abs. Danach wurde 40 Minuten bei 125 °C nachgerührt.

- Nach Reaktionsende wurde bei 125°C für 40 Minuten ein Wasser-
40 strahlpumpenvakuum angelegt. Zur Abtrennung des Katalysators
wurde über eine doppelte Schicht eines Seitz-Tiefenfilters fil-
triert.

Das entstandene Polyetherol wies folgende Kennwerte auf:

- 45 Hydroxylzahl: 68,4 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 331 mPa*s,
ungesättigte Bestandteile 0,0083: meq / g.

17

Molekulargewicht nach Gelpermeationschromatographie (GPC):

M_n : 1684 g/mol, M_w : 1837 g/mol, D: 1,091.

Beispiel 11

5

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10 l Rührreaktor ausgeführt. Bei Raumtemperatur wurden 2570,8 g Reaktionsprodukt aus Beispiel 10 in den Reaktor, dessen Manteltemperatur 50°C betrug, gegeben. Dann wurde durch dreimaliges Füllen

- 10 des Reaktors mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar abs. der Kesselinhalt inertisiert. Bei 110°C wurde 1 Stunde ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Das Vakuum wurde mit Stickstoff aufgehoben. 1,560 g Katalysator gemäß Beispiel 1 (entsprechend 311 ppm bezogen auf Endprodukt) wurden in den Rührreaktor eingefüllt, der
- 15 Reaktor wurde durch dreimaliges Füllen mit Stickstoff bei einem Druck von 0-7 bar abs. inertisiert. Bei 110°C wurde 25 Minuten ein Vakuum von < 1 mbar abs. angelegt. Nach dem Evakuieren des Reaktors wurden bei 125°C in 3 Stunden insgesamt 2453,3 g Propylenoxid zudosiert, wobei der Maximaldruck vor dem Anspringen der Reaktion
- 20 0,56 bar abs. und der Druck am Ende der Dosierung 0,99 bar abs. betrug. Die Reaktion sprang 20 Minuten nach Beginn der Propylenoxid-Dosierung an. Nach Ende der Dosierung wurde 30 Minuten bei 125°C nachgerührt, wobei sich ein Enddruck von 0,35 bar abs. einstellte.

25

Nach Reaktionsende wurde 30 min bei 105°C ein Wasserstrahlpumpenvakuum angelegt. Zur Abtrennung des Katalysators wurde über eine doppelte Schicht eines Seitz-Tiefenfilters filtriert.

- 30 Das entstandene Polyetherol wies folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl: 35,8 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 691 mPa*s, ungesättigte Bestandteile: 0,0071 meq / g.

Zinkgehalt: 3 ppm, Cobaltgehalt: 1 ppm.

35

Molekulargewicht nach Gelpermeationschromatographie (GPC):

M_n : 2935 g/mol, M_w : 3072 g/mol, D: 1,046.

40

45

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch katalytische Umsetzung von H-funktionellen Startsubstanzen mit niederen Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen und als H-funktionelle Startsubstanzen Butandiol-1,4, α -Hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl), Pentandiol-1,5, Decandiol-1,10 oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Verbindungen einsetzt.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als H-funktionelle Startsubstanzen für die Polymerisation von Alkylenoxiden Mischungen aus Butandiol-1,4 und anderen H-funktionellen Startern, Mischungen aus α -Hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl) und anderen H-funktionalen Startern, Pentandiol-1,5 und anderen H-funktionalen Startern, Decandiol-1,10 und anderen H-funktionalen Startern oder Mischungen aus Butandiol-1,4, α -Hydroxy- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butandiyl), Pentandiol-1,5, und/oder Decandiol-1,10 und anderen H-funktionalen Startern verwendet.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Multimetallcyanidverbindungen solche der allgemeinen Formel I
- $$M^1_a [M^2 (CN)_b (A)_c]_d \cdot eL, \quad (I)$$
- wobei
- M¹ ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺,
 - M² ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺ bedeuten und M¹ und M² gleich oder verschieden sind,
 - A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
 - L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide,

b, c, und d so ausgewählt sind, daß die Elektoneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

e die Koordinationszahl des Liganden bedeuten,

5

eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylenoxid ausgewählt wird aus der Gruppe, enthaltend
10 Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Vinyloxiran und Mischungen aus mindestens zwei dieser Verbindungen.

5. Polyetherpolyole, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

15

6. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen
20 reaktiven Gruppen Polyetherpolyole nach Anspruch 5 eingesetzt werden.

7. Polyurethane, herstellbar nach Anspruch 6.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/00449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/26 B01J27/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 3 829 505 A (JOHNSTON R) 13 August 1974 (1974-08-13) claim 1; tables M,N,O,P | 1-7 |
| X | EP 0 892 002 A (BAYER AG) 20 January 1999 (1999-01-20) page 4, line 58 claim 1; example 2 | 1-7 |
| | -/-- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 2000

Date of mailing of the international search report

30/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/00449

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 18, 3 November 1975 (1975-11-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 147844a, LIVIGNI R.A. ET AL: "POLYPROPYLENE ETHER POLYOLS PREPARED WITH A ZINC HEXACYANOCOBALTATE COMPLEX CATALYST" XP002138899 abstract & ACS. SYMP. SER., vol. 6, 1975, pages 20-37, -----</p> | 1-7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00449

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 3829505 | A | 13-08-1974 | US 3941849 A | 02-03-1976 |
| EP 0892002 | A | 20-01-1999 | DE 19730467 A | 21-01-1999 |
| | | | BR 9802454 A | 20-07-1999 |
| | | | CA 2242957 A | 16-01-1999 |
| | | | CN 1212238 A | 31-03-1999 |
| | | | CZ 9802245 A | 17-02-1999 |
| | | | HU 9801598 A | 28-05-1999 |
| | | | JP 11049792 A | 23-02-1999 |
| | | | PL 327480 A | 18-01-1999 |
| | | | SG 68060 A | 19-10-1999 |
| | | | US 5998327 A | 07-12-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00449

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/26 B01J27/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 3 829 505 A (JOHNSTON R) 13. August 1974 (1974-08-13) Anspruch 1; Tabellen M,N,O,P | 1-7 |
| X | EP 0 892 002 A (BAYER AG) 20. Januar 1999 (1999-01-20) Seite 4, Zeile 58 Anspruch 1; Beispiel 2 | 1-7 |

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00449

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 18, 3. November 1975 (1975-11-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 147844a, LIVIGNI R.A. ET AL: "POLYPROPYLENE ETHER POLYOLS PREPARED WITH A ZINC HEXACYANOCOBALTATE COMPLEX CATALYST" XP002138899 Zusammenfassung & ACS. SYMP. SER., Bd. 6, 1975, Seiten 20-37,</p> | 1-7 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern.: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00449

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| US 3829505 | A | 13-08-1974 | US | 3941849 A | 02-03-1976 |
| EP 0892002 | A | 20-01-1999 | DE | 19730467 A | 21-01-1999 |
| | | | BR | 9802454 A | 20-07-1999 |
| | | | CA | 2242957 A | 16-01-1999 |
| | | | CN | 1212238 A | 31-03-1999 |
| | | | CZ | 9802245 A | 17-02-1999 |
| | | | HU | 9801598 A | 28-05-1999 |
| | | | JP | 11049792 A | 23-02-1999 |
| | | | PL | 327480 A | 18-01-1999 |
| | | | SG | 68060 A | 19-10-1999 |
| | | | US | 5998327 A | 07-12-1999 |

This Page Blank (uspto)